

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09282642 A**(43) Date of publication of application: **31.10.97**

(51) Int. Cl.

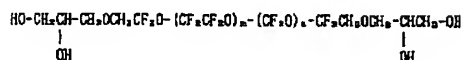
**G11B 5/72  
C09D171/02**(21) Application number: **08114362**(22) Date of filing: **12.04.96**(71) Applicant: **SHOWA DENKO KK**(72) Inventor: **TAKANASHI SACHIYO  
YAMAUCHI YUTAKA  
KOBAYASHI KAZUO**(54) **MAGNETIC RECORDING MEDIUM**

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

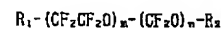
(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain good sliding durability and enough stability for a long time by forming a protective layer selected from carbon-based and oxide-based ceramic materials and forming a lubricating layer selected from fluorine-contg. compds. of specified compsn. on the protective layer.

**SOLUTION:** This magnetic recording medium has at least a ferromagnetic thin film layer and a protective film layer on a nonmagnetic substrate. The protective layer consists of a material selected from among carbon-based or oxide-based ceramic materials. Then a lubricating layer comprising a material selected from among fluorine-contg. compds. expressed by formula I or fluorine- contg. compds. expressed by formula II is formed on the protective layer. In formulae, (m), (n) are integers and the number average mol.wt. is 500 to 5000. R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> are expressed by formula III, wherein (p), (q) are integers. When a carbon film is used as a protective film, a hydrogenated or nitride carbon film may be used.



I



II



III

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-282642

(43) 公開日 平成9年(1997)10月31日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
G 1 1 B 5/72			G 1 1 B 5/72	
C 0 9 D 171/02	PLQ		C 0 9 D 171/02	PLQ

審査請求 未請求 請求項の数2 FD (全5頁)

(21) 出願番号 特願平8-114362

(22) 出願日 平成8年(1996)4月12日

(71) 出願人 000002004

昭和電工株式会社

東京都港区芝大門1丁目13番9号

(72) 発明者 高梨 幸代

千葉県市原市八幡海岸通5-1 昭和電工株式会社HD工場内

(72) 発明者 山内 豊

千葉県市原市八幡海岸通5-1 昭和電工株式会社HD工場内

(72) 発明者 小林 一雄

千葉県市原市八幡海岸通5-1 昭和電工株式会社HD工場内

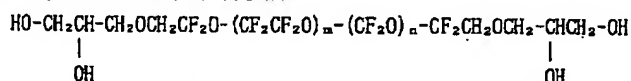
(74) 代理人 弁理士 福田 武通 (外2名)

(54) 【発明の名称】 磁気記録媒体

(57) 【要約】

【課題】 磁気ディスク装置に用いられる磁気記録媒体に関し、特に長期安定性、摺動耐久性に優れた潤滑層を有する磁気記録媒体を提供する。

【解決手段】 非磁性基板上に少なくとも強磁性薄膜層



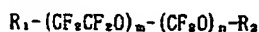
【式中、m, nは整数、数平均分子量は500~5000である。】

と保護膜層とを設けた磁気記録媒体において、保護膜層は炭素系又は酸化セラミックス系のうちから選択されるものであり、該保護膜層の表面に化学式

【化11】

で表される含フッ素化合物、化学式

【化12】



【式中、m, nは整数、数平均分子量は500~5000である。

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>は(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>p</sub>-H又はCF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>-OHであり、

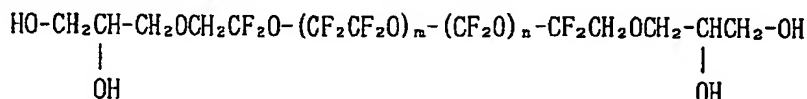
式中のp, qは整数である。】

で表される含フッ素化合物から選ばれる一種以上よりな

る潤滑層を有する。

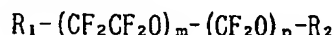
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 非磁性基板上に少なくとも強磁性薄膜層と保護膜層とを設けた磁気記録媒体において、



〔式中、m、nは整数、数平均分子量は500～5000である。〕

で表される含フッ素化合物、化学式



〔式中、m、nは整数、数平均分子量は500～5000である。〕

$\text{R}_1, \text{R}_2$  は  $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_p-\text{H}$  又は  $\text{CF}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_q-\text{OH}$  であり、

式中のp、qは整数である。〕

保護膜層は炭素系又は酸化セラムックス系のうちから選択されるものであり、該保護膜層の表面に化学式

〔化1〕

〔化2〕

で表される含フッ素化合物から選ばれる一種以上よりなる潤滑層を有することを特徴とする磁気記録媒体。

【請求項2】 磁気記録媒体のさらなる耐久性向上においては、含フッ素化合物よりなる潤滑層の数平均分子量が500～2000のものをを用いることを特徴とする請求項1に記載の磁気記録媒体。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、磁気ディスク装置に用いられる磁気記録媒体に関し、特に長期安定性、摺動耐久性に優れた潤滑層を有する磁気記録媒体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】薄膜型の磁気記録媒体においては、強磁性金属又はその合金を、スパッタ、蒸着、無電解メッキ法等によって非磁性基板上に被着させて製造される。実際の使用時には、しばしば磁気ヘッドと磁気記録媒体とが高速で接触摺動するので、摩耗損傷を受けたり、磁気特性の劣化を起こしたりする。そのため、磁性層上に保護膜や潤滑層を設けることによって接触摺動の際の静／動摩擦を極力低減させ、耐摩耗性を向上させることが行われている。このような保護膜層としては、炭素質膜、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ の酸化物膜、窒化物膜、ホウ化物膜等が一般的に利用され、また潤滑層としては、一般的にパーフロロポリエーテル (Perfluoro Polyethers) 化合物がディスク表面に塗布されている。上記パーフロロポリエーテル化合物としては、

〔化3〕

$\text{HOCH}_2-\text{CF}_2\text{O}-(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_p-(\text{CF}_2\text{O})_q-\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{OH}$   
で表される商品名「フォンブリン ゼットドール (FOMBLIN ZDOL)」(アウジモント (AUSIMONT) 社製)、または、

〔化4〕

$\text{F}-(\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{O})_n-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{OH}$   
で表される商品名「デムナム エスエー (DEMNUM SA

)」(ダイキン工業社製)などが知られている。

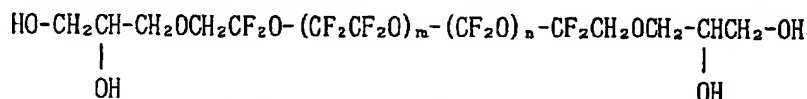
【0003】前記のように、使用時にはしばしば磁気ヘッドと磁気記録媒体とが高速で接触摺動する。即ち、磁気記録媒体の起動時には、ディスク媒体が停止状態から急速に回転加速されるのに伴ってヘッドが浮上するが、電源が切断されてディスク媒体を回転させているモータが停止すると、ディスク媒体とヘッドとが高速で接触しながら摺動するのである。一方、面記録密度を高める目的で、ヘッドの低浮上化並びにディスク回転の高速化が求められており、近年では媒体基板はより平滑になる方向にある。そして、潤滑層を設けて動摩擦係数を低減することは、前記の接触摺動によって生ずる摩耗損傷や磁気特性の劣化を抑制する目的においては極めて有効であるものの、特にこの潤滑層の膜厚が厚い場合や媒体基板が平滑である場合には、ヘッドとディスクとの間に吸着現象が生じ易いため、静摩擦係数が増加し、ヘッドがディスクに張り付いたまま動作不能となる。しかもこのような吸着現象は、媒体基板を平滑にするにつれて発生し易くなる。逆に潤滑層の膜厚が薄い場合には前記吸着現象の発生を抑制できるものの、十分な耐久性が得られずに高速の接触摺動に起因する摩耗損傷や磁気特性の劣化が生じ易いものとなる。そこで、潤滑層に用いる潤滑剤を精選することにより、上述の問題を解消しようとする試みが種々なされている。例えば前記「フォンブリン ゼットドール」は、分子の両末端に $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 基を有しているために保護膜層の表面との結合が強く、優れた耐摺動特性を付与するものとなる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、「フォンブリン ゼットドール」は、文献("Degradation of perfluoropolyethers catalyzed by aluminum oxide", Paul H. Kasai, Wing T. Tang and Patrick Wheeler, Applied Surface Science, 51 (1991) 201～211)で示されているように、分子中に $\text{O}-\text{CF}_2-\text{O}$ 単位の結合を有しているため、磁気ヘッドの構成成分である酸化アル

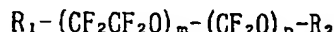
ミニウム ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) の存在下では  $200^\circ\text{C}$  程度の温度で容易に分解する。加えて、CSS (コンタクトスタート ストップ) 時には磁気記録媒体と磁気ヘッドの両者間の接触により局所的な瞬間温度は、 $90\sim 450^\circ\text{C}$  或いはそれ以上の高温となる。したがって、磁気ヘッドのスライダー部分の構成成分である酸化アルミニウムが触媒となり、「フォンブリン ゼットドール」が分解する。このように潤滑剤の分解が生ずると、分解した成分が揮発して潤滑層の膜厚が減少することにより、動摩擦係数が増大し、その結果、高速の接触摺動に起因する摩耗損傷や磁気特性の劣化が生じ易いという問題を生じていた。さらに、分解した成分の一部が磁気ヘッドに付着することにより、ヘッドの浮上量が増加して再生出力の低下を引き起こしたり、ヘッドが記録媒体表面に吸着する等の問題をも生じていた。

【0005】一方、前記「デムナム エスエイ」は、分子中に  $\text{O}-\text{CF}_2-\text{O}$  単位の結合を持っていないために



〔式中、 $m$ 、 $n$  は整数、数平均分子量は  $500\sim 5000$  である。〕

で表される含フッ素化合物 (以下、第一の含フッ素化合物という)、化学式



〔式中、 $m$ 、 $n$  は整数、数平均分子量は  $500\sim 5000$  である。

$\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$  は  $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_p-\text{H}$  又は  $\text{CF}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_q-\text{OH}$  であり、

式中の  $p$ 、 $q$  は整数である。〕

で表される含フッ素化合物 (以下、第二の含フッ素化合物という) から選ばれる一種以上よりなる潤滑層を有することを特徴とする。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明における潤滑層に用いられる第一の含フッ素化合物及び第二の含フッ素化合物は、前記「フォンブリン ゼットドール」と同様に分子中に  $\text{O}-\text{CF}_2-\text{O}$  単位の構造を含むにも係らず、極性官能基の多座配位構造によりヘッドのスライダー部の酸化アルミニウムとの触媒反応 (分解) が緩和され、化学的に安定である。また、その両末端の極性官能基が炭素系、または酸化物セラミックス系の保護膜との間に高い親和性を示し、スピノフ性の向上に寄与するので、長期安定性、摺動耐久性に優れている。そのため、磁気記録媒体の信頼性が飛躍的に向上する。これらの第一の含フッ素化合物、第二の含フッ素化合物は、いずれか一方のみを用いても良いし、両方を併用しても良く、いずれにしても数平均分子量が  $500\sim 5000$  であるが、分子量が  $500$  に満たないと潤滑作用が十分ではなく、分子量が  $5000$  を越えると粘度が増大して、流動性、塗布性

化学的に安定で、前述のような局所的な高熱による分解を起こさない。しかしながら、分子の片末端にのみ  $\text{CH}_2\text{OH}$  基を有するに過ぎないため、保護膜層の表面との結合が十分でなく、高温中で磁気ディスクを高速回転させると潤滑剤は容易に飛散し (スピノフテスト)、潤滑層の膜厚減少が起こる。したがって、CSS 時における動摩擦係数が多いという問題を有していた。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記に鑑み提案されたもので、耐久性に優れた潤滑層組成を選択することにより長年月の使用に耐える高記録密度の磁気記録媒体を提供することを目的とするものであって、非磁性基板上に少なくとも強磁性薄膜層と保護膜層とを設けた磁気記録媒体において、保護膜層は炭素系又は酸化セラミックス系のうちから選択されるものであり、該保護膜層の表面に化学式

【化5】

【化6】

の点で好ましくない。磁気記録媒体のさらなる耐久性向上において、数平均分子量は  $500\sim 2000$  であることが望ましい。また、これらの第一の含フッ素化合物や第二の含フッ素化合物よりなる潤滑層の厚さは、 $30\text{Å}$  以下であることが好ましく、この厚さを越えると磁気ヘッドの吸着が生じ、走行性に問題を生じる。尚、この潤滑層の形成方法、即ち前記潤滑剤の塗付方法は、公知のディップ法、スピノ法、スプレイ法等のどの方法で行ってもよい。

【0008】尚、本発明における保護膜層として炭素系膜を用いる場合は、水素化或いは窒素化した炭素膜を用いてもよい。また、酸化物系のセラミックス系膜を用いる場合には、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$  を用いることが好ましい。

【0009】

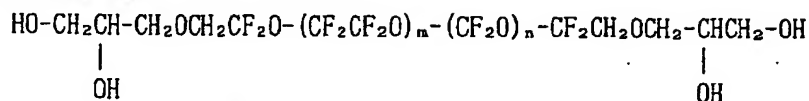
【実施例】

〈試験用磁気ディスクの作製〉

【実施例1】図1に、本発明に係るハードディスクの断面図を示した。アルミニウム合金基板1上に硬質下地層として  $\text{Ni-P}$  メッキ膜2が  $1.3\mu\text{m}$  被覆され、次にス

バッタリング法により下地膜層 3 として Cr を 600 Å、磁気記録層（磁性膜）4 として Co-Cr-Ta 合金を 400 Å、さらに保護膜層 5 としてカーボンを 20

0 Å 積層した。次に、潤滑剤として化学式 [化 7]

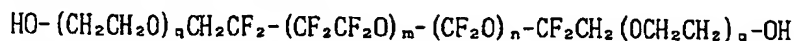


〔式中、m, n は整数である。〕

で表される数平均分子量 2000 の含フッ素化合物を、フッ素系溶剤（商品名「PF5060」、ミネソタ マイニング アンド マニュファクチャリング社製）中に濃度 0.02 wt % となるように溶解して塗布用組成物を調製した。そして、前記保護膜層 5 の上面に、上記のように調製した塗布用組成物をディップ法により膜厚 15 Å, 25 Å（ESCA を用いて測定）になるように

塗布して潤滑層 6 を形成し、実施例 1 の磁気ディスクを得た。尚、潤滑層の膜厚が 25 Å の磁気ディスクについては後述する試験 2, 4 に用い、膜厚 15 Å のものは後述する試験 3 に用いた。

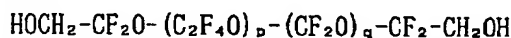
〔0010〕〔実施例 2〕潤滑剤として化学式 [化 8]



〔式中、m, n, q は整数である。〕

で表される数平均分子量 2000 の含フッ素化合物を用いた以外は前記実施例 1 と同様にして実施例 2 の磁気ディスクを得た。

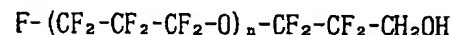
〔0011〕〔比較例 1〕潤滑剤として化学式 [化 9]



で表される数平均分子量 2000 の含フッ素化合物を用いた以外は前記実施例 1 と同様にして比較例 1 の磁気ディスクを得た。

〔0012〕〔比較例 2〕潤滑剤として化学式

[化 10]



で表される数平均分子量 2000 の含フッ素化合物を用いた以外は前記実施例 1 と同様にして比較例 2 の磁気ディスクを得た。

〔0013〕（試験 1；長期安定性テスト）前記実施例 1, 2、比較例 1, 2 に用いた各含フッ素化合物に触媒として、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を添加し、250℃ に加熱した。表 1 に加熱をはじめて 4 時間後の重量減少量を示した。

〔表 1〕

試験項目及び試験結果	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2
1. 長期安定性テスト 重量減少量 (%)	12	11	99	13
2. スピンオフテスト 膜厚減少量 (%)	18	20	23	75
3. CSS 耐久性テスト 動摩擦係数	0.38	0.33	0.58	0.81
4. CSS 耐久性テスト 静摩擦係数	0.67	0.71	1.46	5.30

上記表 1 より明らかなように、実施例 1, 2 及び比較例

2 に用いた各フッ素化合物については重量減が殆ど観察

されなかったのに対し、比較例1に用いた各フッ素化合物については殆どが分解して蒸発してしまった。

【0014】〈試験2；スピノフテスト・膜厚減少量の測定〉前記実施例1、2、比較例1、2の各磁気ディスク（潤滑層の膜厚25Å）を80℃の温度環境のもと、回転速度7200rpmで72時間回転させた（スピノフ）後の潤滑層の膜厚減少量について調べた。FT-IRにより半径20mmにおける膜厚減少量を表1に示した。前記表1より明らかなように、比較例2の磁気ディスクでは高速回転により潤滑剤が飛散するため膜厚減少が顕著に表れたが、実施例1、2及び比較例1の各磁気ディスクについては膜厚は安定していた。

【0015】〈試験3；CSS耐久性テストー動摩擦係数の測定〉前記実施例1、2、比較例1、2の各磁気ディスク（潤滑層の膜厚15Å）のCSS（Contact-Start-Stop）試験を行った。CSS試験機には市販のCSSテスター（マツボー社製）を、磁気ヘッドには $Al_2O_3-TiC$ スライダヘッドを用いて10000回のCSSを行った。10000回後の動摩擦係数の値を表1に示した。前記表1より明らかなように、実施例1、2の各磁気ディスクについては動摩擦係数がCSS10000回の後でも約0.3と低いが、比較例1、2の各磁気ディスクでは動摩擦係数が0.6～0.8と高い値を示していた。

【0016】〈試験4；CSS耐久性テストー静摩擦係数の測定〉前記実施例1、2、比較例1、2の各磁気ディスク（潤滑層の膜厚25Å）のCSS（Contact-Start-Stop）試験を行った。CSS試験機には市販のCSS

テスター（マツボー社製）を、磁気ヘッドには $Al_2O_3-TiC$ スライダヘッドを用いて40℃、80%RH雰囲気下で5000回のCSSを行った。ディスクとヘッドを24時間静置させた後の静摩擦係数の値を表1に示した。前記表1より明らかなように、実施例1、2の各磁気ディスクについては静摩擦係数が約0.7と低い、比較例の磁気ディスクでは静摩擦係数が1.5～5.3と高い値を示していた。

【0017】尚、保護膜層として、 $SiO_2$ 、 $ZrO_2$ を用いた場合も同様に試験用磁気ディスクを作成して前記試験3、4を行ったが、前記と同様の結果が得られた。

【0018】以上本発明を実施例に基づいて説明したが、本発明は上記実施例に限定されるものではなく、特許請求の範囲に記載の構成を変更しない限りどのようなでも実施することができる。

【0019】

【発明の効果】以上説明したように本発明の磁気記録媒体は、優れた潤滑性及び耐摩耗性を有し、しかも長期間に亘って高温でも化学的に安定性な潤滑層を精選したので、特にヘッドの低浮上化に対応した平滑な基板を用いた場合にも、良好な摺動耐久性と長期に亘る十分な安定性を有するものとなる。したがって、本発明の磁気記録媒体は、データ記録密度を増大させることが可能となると共に、長期にわたり信頼性の高いものとなる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るハードディスクの一例を模式的に示す断面図である。

【図1】

